

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

10 December 2003

SciFinder

fur

Page: 1

10672440

12-16-03

Bibliographic Information

Polyisocyanates. Fuchs, Werner; Dudeck, Christian; Platz, Rolf; Vogt, Wolker. (BASF A.-G., Fed. Rep. Ger.). Ger. Offen. (1975), 11 pp. CODEN: GWXXBX DE 2404775 19750821 Patent written in German. Application: DE 74-2404775 19740201. CAN 83:194295 AN 1975:594295 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

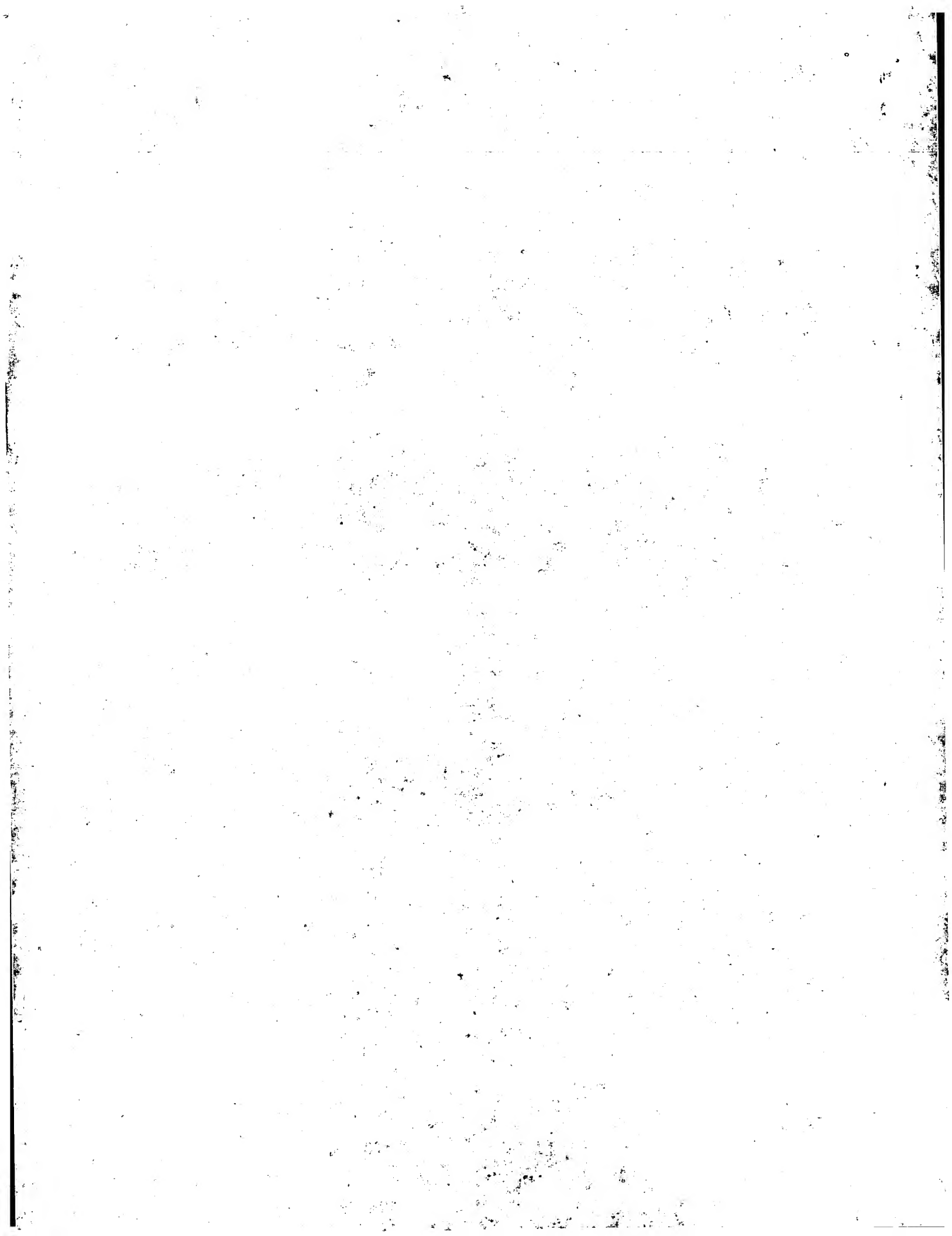
<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 2404775	A1	19750821	DE 1974-2404775	19740201

Priority Application

DE 1974-2404775	19740201
-----------------	----------

Abstract

Polymethylenepolyphenylene isocyanate [9016-87-9]-contg. mixts. with a viscosity at 25° of 166 cSt and 31.5% NCO-groups (66 parts) was obtained by condensing 391 parts PhNH₂ [62-53-3] with 200 parts 30% aq. HCHO [50-00-0] and 20 parts 36% HCl, sepg. the polyamine and treating it (60 parts) in HCl with 400 parts COCl₂ [75-44-5]. The polyisocyanate is useful as wood glue.



(51)

Int. Cl. 2:

C 07 C 119-042

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 2404775 A1

(11)

Offenlegungsschrift 24 04 775

(21)

Aktenzeichen: P 24 04 775.4

(22)

Anmeldetag: 1. 2. 74

(43)

Offenlegungstag: 21. 8. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31) —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von mehrwertigen Isocyanaten

(71)

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

(72)

Erfinder: Fuchs, Werner, Dipl.-Chem. Dr.; Dudeck, Christian, Dipl.-Chem. Dr.;
6700 Ludwigshafen; Platz, Rolf, Dipl.-Chem. Dr., 6800 Mannheim;
Vogt, Wolker, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen

ORIGINAL INSPECTED

⊕ 8.75 509 834/926

6/90

Unser Zeichen: O.Z. 30 370 Mu/Wn

6700 Ludwigshafen, 31.1.1974

Verfahren zur Herstellung von mehrwertigen Isocyanaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diphenylmethandiisocyanat enthaltenden Polymethylenpolyphenylisocyanaten, die sich zur Verwendung als Holzverleimungsmittel eignen, durch Kondensation von Formaldehyd und Anilin und Phosgenierung des Reaktionsprodukts.

Bekanntlich erhält man ein Gemisch von Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylenpolyphenylisocyanaten bei der Phosgenierung eines durch Kondensation von aromatischen Aminen und Formaldehyd in Gegenwart von Mineralsäuren erhaltenen Di- bzw. Polyaminzwischenprodukts.

Diese Polyisocyanate spielen eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen. Sie eignen sich aber auch als Klebemittel bei der Sperrholz- und insbesondere bei der Spanplattenherstellung.

An Polyisocyanate für die Schaumstoffherstellung werden höchste Anforderungen in Bezug auf Zusammensetzung und Reinheit gestellt, um bei dem sehr empfindlichen Schäumungsvorgang die gewünschte Schaumqualität zu erhalten. Zur Erfüllung dieser Qualitätsanforderungen sind bei der Herstellung geeigneter Polyisocyanatgemische verschiedene Maßnahmen notwendig: Schon bei der Herstellung des Polyaminzwischenprodukts müssen enge Mengengrenzen der Ausgangs- und Hilfsstoffe eingehalten werden, um das zur Schaumherstellung notwendige Isomeren- und Oligomerenverhältnis zu erhalten. Darüber hinaus werden mehrere Reinigungsstufen durchlaufen, um die Qualitätsanforderungen zu erfüllen.

Alle bislang bekannten technischen Verfahren produzieren daher die Polyisocyanate zu aufwendig, als daß diese wirtschaftlich als Klebemittel für Spanplatten, wo weniger hohe Qualitätsanforderungen gestellt werden, verwendet werden könnten.

Aufgabe der Erfindung ist deshalb, ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von Di- bzw. Polyisocyanaten durch Phosgenierung der durch Kondensation von Formaldehyd und Anilin mit sauren Katalysatoren gebildeten Di- und Polyaminzwischenprodukte anzugeben, das einfach, umweltfreundlich und abfallarm arbeitet und Polyisocyanate liefert, die besonders als Holzleime geeignet sind.

Es wurde gefunden, daß die Aufgabe gelöst wird, wenn man

- a) in einer ersten Stufe Anilin und wäßrigen Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure kondensiert, das Reaktionsgemisch ohne Neutralisation unter Abtrennung und gegebenenfalls Rückführung von Wasser u./od. nicht umgesetztem Anilin destilliert, und
- b) in einer zweiten Stufe das in der ersten Stufe erhaltene nicht neutralisierte Polyamin/Polyaminhydrochloridgemisch in flüssigem Chlorwasserstoff als Suspensionsmittel in Polyaminhydrochlorid überführt und unter Zusatz von flüssigem Phosgen das Hydrochlorid zum Polyisocyanat umsetzt.

In der ersten Stufe des Verfahrens ist von besonderer Bedeutung, daß auf die Neutralisation der als Katalysator verwendeten Salzsäure verzichtet wird und die Polyamine nicht als freie Basen isoliert werden, sondern in Form eines Gemischs aus freier Base und Aminhydrochlorid anfallen.

Da bei Temperaturen unter 120°C nur die Polyamine mehr oder weniger viskose Flüssigkeiten darstellen, die Hydrochloride jedoch salzartige Festprodukte sind, ist es vorteilhaft, die Salzsäuremenge so zu wählen, daß das gebildete Polyamin/Polyaminhydrochloridgemisch einen Schmelzpunkt von unter 120°C hat. Schmilzt das Gemisch oberhalb von 120°C , so besteht bei

längerem Verweilen unter diesen Bedingungen die Möglichkeit, daß sich die primären freien Aminogruppen in Gegenwart von Aminhydrochloriden zu unerwünschten Folgeprodukten umsetzen.

Die Tatsache, daß die Polyamin/Polyaminhydrochloridgemische als Schmelze anfallen, erleichtert sowohl die destillative Abtrennung von Wasser und überschüssigem Anilin, als auch die technische Durchführung der anschließenden Phosgenierung.

Um solche - vorzugsweise unterhalb von 120°C - schmelzbaren Zwischenprodukte zu erhalten, soll das Molverhältnis von Anilin zu Salzsäure in der ersten Stufe zwischen 15 : 1 und 160 : 1 betragen; am vorteilhaftesten liegt es jedoch zwischen 20 : 1 und 80 : 1.

Die Eigenschaften, insbesondere die Viskosität des als Endprodukt gebildeten Polyisocyanats, werden besonders durch das Molverhältnis von Anilin zu Formaldehyd beeinflusst. In Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften kann das Molverhältnis variiert werden zwischen 4,0 : 1 und 1,5 : 1, vorzugsweise zwischen 1,8 : 1 und 2,5 : 1. Die als Katalysator in der ersten Stufe der Reaktion verwendete Salzsäure kann als wäßrige Lösungen oder auch gasförmig angewandt werden. Als gasförmiger Chlorwasserstoff kann mit Vorteil ein Teil des in der Phosgenierungsstufe freiwerdenden Chlorwasserstoffs verwendet werden.

Die Reaktion zwischen Anilin und Formaldehyd in Gegenwart der Salzsäure wird anfangs vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 50°C durchgeführt. Zweckmäßig steigert man, sobald die Bildung der Schiff'schen Basen erreicht ist, diese Temperatur auf 80 bis 150°C , vorzugsweise 100 bis 120°C , da die Reaktion unterhalb von 80°C praktisch nicht vollständig verläuft. Die Reaktionstemperatur kann stufenweise oder kontinuierlich vom niederen zum höheren Temperaturbereich wechseln und kann rasch oder langsam geändert werden.

Kontinuierlich läßt sich die Reaktion vorteilhaft in einer Rührkesselkaskade mit zwei oder mehr Rührkesseln durchführen.

Auch in einem in entsprechend temperierte Abschnitte unterteilten Reaktionsrohr kann gearbeitet werden.

Die Reaktionszeit beträgt etwa 2 Stunden oder mehr, vorzugsweise jedoch 4 bis 6 Stunden.

Das so erhaltene Rohprodukt kann in einer einstufigen Destillation von Wasser und überschüssigem Anilin bei einer maximalen Sumpftemperatur von 120°C (1 mbar) getrennt werden. In einer zweistufigen Destillation - da kürzere Verweilzeiten notwendig sind - gelingt die Trennung noch schonender. Dabei wird in der ersten Stufe Wasser und Anilin bis auf einen Restgehalt von etwa 20 % entfernt und in einer zweiten Stufe in einer Dünnschichtdestillation bei 150°C und 5 Torr, bei einer Verweilzeit von 1 bis 3 Minuten das restliche Wasser und Anilin. Das zurückgewonnene Anilin kann zurückgeführt werden.

Das so erhaltene Polyamin/Polyaminhydrochloridgemisch wird in der zweiten Stufe des Verfahrens der Erfindung in ein Polyisocyanatgemisch umgewandelt. Dies geschieht derart, daß zuerst die restlichen freien Aminogruppen in Hydrochloride überführt werden und das so erhaltene Polyaminhydrochloridgemisch mit Phosgen zum Polyisocyanat umgesetzt wird.

Dazu wird die Schmelze des Polyamin/Polyaminhydrochloridzwischenprodukts in einer ersten Reaktionszone in verflüssigten Chlorwasserstoff eingetragen und der augenblicklich gebildete feste Niederschlag - gegebenenfalls mit einem Mahlorgan - solange zerkleinert, bis keine freien Aminogruppen mehr vorhanden sind. Zur so gebildeten Suspension von Aminhydrochlorid in flüssigem Chlorwasserstoff wird zur Umsetzung zum Isocyanat das Phosgen flüssig zugegeben und die Maische in eine weitere Reaktionszone überführt, in der bei hoher Temperatur unter einem Druck, der ausreicht, das überschüssige Phosgen in flüssiger Phase zu halten, das Aminhydrochlorid in das gewünschte organische Isocyanat und wasserfreien Chlorwasserstoff, der fortlaufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, umgesetzt wird.

Der erste Reaktionsschritt wird z.B. bei Normaldruck mit durch Abkühlung unter seinen Siedepunkt verflüssigtem Chlorwasserstoff durchgeführt. Vorteilhafter wird die Hydrochloridbildung jedoch bei einem Druck von 10 bis 60 bar und einer Temperatur von -30 bis $+40^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Besonders vorteilhaft arbeitet man bei dem für die weitere Umsetzung mit Phosgen angewendeten Druck oder geringfügig höher.

Die schnelle, möglichst feine Zerkleinerung des als Schmelze zugeführten Feststoffgemischs aus Polyamin und Polyaminhydrochlorid geschieht vorteilhaft in einem Mahlgerät bei einer Energiedichte von über 5 kW/m^3 Mahlvolumen, wobei der Feststoff auf eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 100μ zerkleinert wird. Die Zerkleinerung wird bis zur quantitativen Umsetzung der freien Aminogruppen zu Aminhydrochloriden fortgesetzt.

Die Verweilzeiten sind weitgehend abhängig vom Wirkungsgrad des verwendeten Mahlorgans und können von 1 Sekunde bis 3 Stunden, vorwiegend 10 Sekunden bis 30 Minuten betragen. Der Aminhydrochloridgehalt der gebildeten Suspension kann in weiten Bereichen variiert werden, doch wird er vorteilhaft bei 5 bis 25 Gewichtsprozent gehalten.

Verwendet man eine Mahlpumpe mit Kreislaufführung der Hydrochlorid-HCl-Suspension, so läßt sich diese Stufe kontinuierlich betreiben. Auch können mehrere solcher Mahlkreise hintereinander geschaltet werden.

Zu der Suspension aus Aminhydrochlorid und Chlorwasserstoff wird nun der 2- bis 5-fache molare Überschuß an flüssigem Phosgen zudosiert und die Suspension in die zweite Reaktionszone überführt.

Dort wird in einem beheizten Druckgefäß bei einer Temperatur von 100 bis 180°C die weitere Umsetzung des Aminhydrochlorids mit Phosgen zum Carbamylchlorid und dessen Zersetzung in Isocyanat und Chlorwasserstoff durchgeführt. Um eine flüssige Phosgenphase zu erhalten, wird der Reaktionsdruck bei 15 bis 55 at gehalten. Der Chlorwasserstoff wird in einem Kühler

kondensiert und als Rücklauf einer aufgesetzten Kolonne zugeführt, so daß am Kopf des Kühlers reiner Chlorwasserstoff zur Rückführung in die Basenherstellung als auch in die Hydrochloridherstellung abgenommen werden kann.

Nach beendeter HCl-Abspaltung verbleibt im Reaktor das gebildete Polymethylenpolyphenylpolyisocyanat und überschüssiges Phosgen. Dieses kann abgetrennt und zur Wiederverwendung zurückgewonnen werden.

Die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten Mengenangaben in Teilen bedeuten Gewichtsteile. Sie verhalten sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Litern.

Beispiel 1

Zu einer Mischung von 391 Teilen Anilin und 20 Teilen einer 36 %igen Salzsäure werden unter Rühren innerhalb von 30 Minuten 200 Teile einer 30 %igen wäßrigen Lösung von Formaldehyd so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 50°C steigt. Aus dem abgezogenen Reaktionsgemisch wird anschließend bei Normaldruck Wasser solange abdestilliert, bis die Sumpftemperatur auf 120°C angestiegen ist. Dabei wird azeotrop übergegangenes Anilin wieder in das Reaktionsgemisch rückgeführt. Nach einer Verweilzeit von 2 Stunden bei 120°C ist die Umsetzung beendet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei 150°C und 5 Torr in einem Dünnschichtverdampfer (System Sambay) von restlichen Wasserspuren und nicht umgesetztem Anilin befreit. Von dem gebildeten Polyamin/Polyaminhydrochloridgemisch werden 60 Teile als Schmelze von 100°C in 400 Teile Chlorwasserstoff von -100°C zugegeben. Zur guten Durchmischung der Suspension und Zerkleinerung des gebildeten Feststoffs wird das Reaktionsgemisch mit einem Turbomischer (System Turrax, TV 45) gerührt. Nach einer Mischungsdauer von 30 Minuten wird die Hauptmenge Chlorwasserstoff abdestilliert und 400 Teile flüssiges Phosgen zugesetzt. Das auf 0°C erwärmte Reaktionsgemisch wird dann in einen 600 Volumenteile fassenden Autoklaven mit aufgesetztem Kühler überführt. Der Autoklav wird auf 150°C erhitzt und durch Entspannen des Chlorwasserstoffs am Kopf des zur Phos-

genkondensation dienenden Kühlers bei 33 bis 35 atü gehalten. Nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist, wird der Autoklav entspannt, wobei das überschüssige Phosgen abdestilliert. Das gebildete Isocyanatgemisch wird im Vakuum von 5 Torr bei 160°C innerhalb von 3 Stunden von Phosgenresten befreit. Die so erhaltenen 66 Teile Polyisocyanatgemisch haben eine Viskosität von 166 cSt bei 25°C und einen Gehalt an NCO-Gruppen von 31,5 %.

Beispiel 2

335 Teilen Anilin werden zur Bildung eines Amin/Aminhydrochloridgemischs 100 Teile 1 molare wäßrige Salzsäure zugesetzt. In das Gemisch werden 200 Teile einer wäßrigen 30 %igen Formaldehydlösung so eingeleitet, daß die Reaktionstemperatur 40°C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf 95°C erhitzt und 2 Stunden bis zur Beendigung der Umsetzung bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird bei Normaldruck innerhalb einer Stunde die Hauptmenge Wasser azeotrop mit Anilin abdestilliert und danach in einem Dünnschichtverdampfer restliches Wasser und Anilin bei 150°C/1 Torr und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 3 Minuten entfernt. Das erhaltene, bei Temperaturen unterhalb von 120°C kristalline Gemisch aus Polyaminen und Polyaminhydrochloriden wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur in einer Kugelmühle gemahlen und 60 Teile davon mittels einer Pulverschnecke in 400 Teile flüssige wasserfreie Salzsäure eingetragen. Die Suspension wird mit einem Intensivmischer (Turrax TV 45) 30 Minuten bei -90°C gemahlen und gemischt. Danach wird die Temperatur bis auf 0°C angehoben, während der abdestillierte Chlorwasserstoff durch 400 Volumenteile Phosgen ersetzt wird. Das Reaktionsgemisch wird in dem in Beispiel 1 beschriebenen Autoklaven unter den dort angegebenen Bedingungen zum Polyisocyanat umgesetzt. Das überschüssige Phosgen wird abdestilliert und die letzten Phosgenreste bei 160°C im Vakuum entfernt.

Die so erhaltenen 66 Teile Polyisocyanatgemisch haben bei 25°C eine Viskosität von 158 cSt und einen Gehalt an NCO-Gruppen von 31,3 %.

Beispiel 3

Zu einem Anilin/Anilinhydrochloridgemisch aus 353 Teilen Anilin und 20 Teilen 36 %iger Salzsäure werden 200 Teile 30 %iger Formaldehyd so zugemischt, daß die Reaktionstemperatur 50°C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf 120°C erhitzt, wobei Wasser azeotrop mit Anilin abdestilliert. Das Anilin wird zurückgeführt und die Reaktion innerhalb von 4 Stunden vervollständigt. Von dem nach einer Destillation über einen Verdampfer bei 150°C und 5 Torr zur Entfernung von Wasser und Anilin erhaltenen Polyaminbasen/Polyaminhydrochloridgemisch werden 60 Teile als 120°C heiße Schmelze in 400 Teile flüssigen Chlorwasserstoff eingetragen. Der Feststoff der gebildeten Suspension wird bei -90°C 45 Minuten zerkleinert. Danach wird der Chlorwasserstoff durch 400 Teile Phosgen ersetzt und das auf 0°C erwärmte Reaktionsgemisch in den vorerwähnten Autoklaven mit Rückflußkühler überführt. Der Autoklav wird auf 150°C erhitzt und der Druck durch Entspannen der gebildeten HCl auf 35 atü gehalten. Nach beendeter HCl-Entwicklung wird der Phosgenüberschuß abdestilliert und Phosgenreste im Vakuum bei 160°C und 5 Torr entfernt. Dabei erhält man ein Polyisocyanatgemisch (65 Teile) mit einer Viskosität von 241 cSt bei 25°C und einer NCO-Zahl von 30,6 %.

Beispiel 4

Zu einer Mischung von 410 Teilen Anilin und 20 Teilen 36 %iger Salzsäure werden unter intensivem Rühren 200 Teile 30 %iger wäßriger Formaldehyd zugegeben. Die Temperatur wird dabei unterhalb von 50°C gehalten. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch auf 120°C erhitzt, wozu Wasser mit etwas Anilin abdestilliert wird. Das Anilin wird zurückgeführt. Nach 60 Minuten bei 120°C ist die Umsetzung beendet. Das Reaktionsgemisch wird bei 150°C und 5 Torr in einem Dünnschichtverdampfer von Wasser- und Anilinresten befreit.



60 Teile der so erhaltenen Polyamin/Polyaminhydrochloridmischung werden unter intensiver Zerkleinerung als Schmelze

von 100°C in 300 Teile flüssigen Chlorwasserstoff eingetragen. Nach einer Verweilzeit von 30 Minuten bei -90°C wird der Chlorwasserstoff durch 400 Teile Phosgen ersetzt und dabei die Suspension auf 0°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird in den in Beispiel 1 beschriebenen Autoklaven überführt und wie dort beschrieben bei 150°C und 35 atü zu 66 Teilen Polyisocyanat umgesetzt. Das erhaltene phosgenfreie Polyisocyanat hat einen NCO-Gehalt von 31,7 % und eine Viskosität von 94 cSt bei 25°C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Di- bzw. Polyisocyanaten durch Phosgenierung der durch Kondensation von Formaldehyd und Anilin mit sauren Katalysatoren gebildeten Di- bzw. Polyamine, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) in einer ersten Stufe Anilin und wäßrigen Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure kondensiert, das Reaktionsgemisch ohne Neutralisation unter Abtrennung und gegebenenfalls Rückführung von Wasser und ^{oder} nicht umgesetztem Anilin destilliert und
 - b) in einer zweiten Stufe das in der ersten Stufe erhaltene, nicht neutralisierte Polyamin/Polyaminhydrochloridgemisch in flüssigem Chlorwasserstoff als Suspensionsmittel in Polyaminhydrochlorid überführt und unter Zusatz von flüssigem Phosgen das Hydrochlorid zum Polyisocyanat umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das molare Verhältnis von Anilin zu Salzsäure zwischen 15 : 1 und 160 : 1 wählt.
3. Verwendung der gemäß Anspruch 1 erhaltenen Polyisocyanate als Holzleim.

BASF Aktiengesellschaft



509834/0926

